

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/14808

C11D 1/825, 1/722

**A1** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. September 1992 (03.09.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/00289

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1992 (11.02.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 05 602.7

22. Februar 1991 (22.02.91) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOECKIGT, Dieter [DE/DE]; Königstrasse 4, D-6700 Ludwigshafen (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-6704 Mutterstadt (DE). TRAPP, Horst [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10a, D-6831 Plankstadt (DE). PER-NER, Johannes [DE/DE]; Ginsterweg 4, D-6730 Neustadt (DE).

**BASF AKTIENGESELL-**(74) Gemeinsamer Vertreter: SCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), CR (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MIXTURE OF AT LEAST TWO ALKOXYLATED ALCOHOLS AND ITS USE AS ANTIFOAM TENSIDE AD-DITIVE IN CLEANING PRODUCTS FOR MECHANICAL WASHING PROCESSES

(54) Bezeichnung: MISCHUNG AUS MINDESTENS ZWEI ALKOXYLIERTEN ALKOHOLEN ALS SCHAUMDAMP-FENDER TENSIDZUSATZ IN REINIGUNGSMITTELN

 $R-O-(C_2H_4O)_X-(C_3H_6O)_Y-H$ 

(I)

## (57) Abstract

A mixture is disclosed of at least two alkoxylated alcohols and having the formula (I), in which x is a number between 1 and 12 and y is a number between 1 and 15. One alkoxylated alcohol has as residue R a straight-chain or branched-chain C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl group and the other alkoxylated alcohol has as residue R a straight-chain or branched-chain C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, but the average number of C atoms in the residues R must differ by at least 0.5, whereas the ratio between both alkoxylated alcohols is comprised between 10:90 and 90:10. This mixture is suitable as an antifoam tenside additive in cleaning products for machine washing processes.

#### (57) Zusammenfassung

Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen (I): R-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>-H bei denen x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und y eine Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylierte Alkohole im Verhältnis von 10:90 bis 90:10 vorliegen. Diese Mischung eignet sich als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE RF BG BJ BR CA CF CG CH CI	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun	ES FI FR GA GB GN GR HU IT JP KP KR LI LK	Spanien Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Lucemburg	MI. MN MR MW NL NO PL RO SD SE ST TD TG	Mali Mongolei Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Polen Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Senegal Soviet Union Tschad Togo
CS DE	Kamerun Tschechoskowakei Deutschland		Luxemburg Mortaco Madaeaskar	TG UŞ	Togo Vereinigte Staaten von Amerika

#### MISCHUNG AUS MINDESTENS ZWEI ALKOXYLIERTEN ALKOHOLEN ALS SCHAUMDAMPFENDER TENSIDZUSATZ IN REINIGUNGSMITTELN.

1

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen der allgemeinen Formel I

$$R-O-(C_2H_4O)_X-(C_3H_6O)_Y-H$$
 (I)

10 in der

x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und y eine Zahl zwischen 1 bis 15 bedeutet,

wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylier- ten Alkohole im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Mischung als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse. Weiterhin betrifft die Erfindung derartige Mischungen aus alkoxylierten Alkoholen I enthaltende Reinigungsmittel.

Nach den Erfahrungen der Praxis müssen bei maschinell ablaufenden Reinigungsprozessen, beispielsweise bei der maschinellen

30 Geschirreinigung, im allgemeinen zwei aufeinanderfolgende, meist durch einen Zwischenspülgang mit Wasser getrennte Spülgänge mit verschiedenartigen Reinigungsmitteln angewendet werden. In der eigentlichen Reinigungsflotte kommen alkalisch reagierende Mittel zur Ablösung und Emulgierung von beispielsweise Speiseresten zum Einsatz. In der Nach- oder Klarspülflotte werden dagegen spezielle Klarspülmittel zur Erzielung einer klaren, fleck- und schleierfreien Oberfläche, z.B. auf Geschirr, verwendet. Diese Mittel müssen eine gute Netzwirkung haben, damit das Spülwasser filmartig von der Oberfläche abläuft und keine sichtbaren Rück-

stände hinterläßt, und gut in Wasser dispergierbar sein. Wegen der starken Flottenbewegung in den hierbei verwendeten Reinigungs- und Spülmaschinen müssen Klarspülmittel zusätzlich ausreichend schaumarm sein.

5

Solche Mittel sind in großer Zahl bekannt; es seien beispielsweise Netzmittel wie Ethylen- und/oder Propylenoxidaddukte an Alkohole, Phenole oder Amine erwähnt.

10 So betrifft die EP-A 034 275 (1) die Verwendung von nichtionischen Tensiden, die durch Umsetzung mindestens eines 4- bis
14-fach ethoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanols mit 1,2-Butylenoxid im Molverhältnis 1: 1,6 bis 1: 2,4 erhalten worden sind, in
biologisch abbaubaren und schwach schäumenden Reinigungs- und
15 Spülmitteln.

Die EP-A 161 537 (2) betrifft die Verwendung von mit Methyl-, Ethyl- oder Allylresten endgruppenverschlossenen nichtionischen Tensiden, die durch stufenweise Alkoxylierung von

- 20  $C_8-C_{22}$ -Alkanolen mit mindestens zwei verschiedenen Alkylenoxiden erhalten werden können, als schaumarme, schaumdämpfende und biologisch abbaubare Tenside in industriellen Reinigungs-prozessen.
- Die EP-B 019 173 (3) betrifft die Verwendung von zuerst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzten  $\begin{array}{c} C_9-C_{18}-Alkanolen \ als \ schaumarme \ und \ biologisch \ abbaubare \ Tensid-zusätze \ in \ Geschirrspülmitteln \ für \ Geschirrspülmaschinen. \end{array}$
- Tenside der genannten Art und auch Mischungen hieraus erweisen sich bei Verwendung in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse allerdings noch als verbesserungsbedürftig. Insbesondere das Schaumdämpfungsverhalten und die Dispergierbarkeit in Wasser sind noch nicht optimal.

Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Mängeln des Standes der Technik abzuhelfen.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I und ihre Verwendung als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse gefunden.

5

10

25

Als geradkettige oder verzweigte  $C_8-C_{18}-$  bzw.  $C_{10}-C_{20}-$ Alkylreste für R seien beispielsweise genannt: n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl. Die Reste R sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Umfang verzweigt, d.h. sie enthalten maximal 3 Methyl- oder Ethylseitenketten.

Je nach der Herkunft des bei der Synthese der Verbindungen I eingesetzten Alkanols handelt es sich bei R um Reste von natürlich vorkommenden Fettalkoholen oder vorzugsweise von synthetisch hergestellten Oxo- oder Ziegler-Alkoholen. Beispiele für gut einsetzbare nach der Oxosynthese hergestellte Alkohole sind  $C_9/C_{11}$ -,  $C_{12}/C_{14}$ -,  $C_{13}/C_{15}$ - und  $C_{16}/C_{18}$ -Alkanolgemische. Beispiele für gut einsetzbare nach der Ziegler-Synthese hergestellte Alkohole sind  $C_8/C_{10}$ -,  $C_{10}/C_{12}$ -,  $C_{12}/C_{14}$ -,  $C_{12}/C_{16}$ -und  $C_{16}/C_{20}$ -Alkanolgemische.

Da die bei der Synthese der Verbindungen I eingesetzten Alkanole in der Regel statistische Homologen- und auch Isomerengemische darstellen, ist es zweckmäßig, von einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome zu sprechen. Dieser Durchschnittswert stellt üblicherweise das Häufigkeitsmaximum dar.

Die alkoxylierten Alkohole I werden zweckmäßigerweise durch
30 Ethoxylierung und anschließende Propoxylierung der genannten
Alkanole in an sich bekannter Weise hergestellt. Diese Verfahren
sind dem Fachmann bekannt und bedürfen keiner weiteren
Erläuterung.

Der Ethoxylierungsgrad x liegt bei 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4; der Propoxylierungsgrad beträgt 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 4 bis 6. Die Alkoxylierungsgrade x und y stellen in der Regel ebenfalls Durchschnittswerte dar.

Man verwendet eine Mischung aus mindestens zwei, vorzugsweise zwei oder drei, insbesondere zwei alkoxylierten Alkoholen I, wobei zwei Reste R sich in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei die entsprechenden zwei alkoxylierten Alkohole im Verhältnis von 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 25:75 bis 75:25, vorliegen. Besonders günstig ist ein Unterschied in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome der beiden Reste R von mindestens 1, insbesondere ein Unterschied von 1 bis 2.

10

15

20

25

30

35

40

5

Maschinell ablaufende Reinigungsprozesse finden sich hauptsächlich in der Metallindustrie, in der Lebensmittelindustrie, z.B. der Getränke-, Konserven-, Zuckerindustrie oder milch-, fleisch- und fettverarbeitenden Industrie, im Gaststättengewerbe und auch im Haushalt. So müssen häufig von Metallgegenständen nach ihrer Herstellung oder Verarbeitung Verunreinigungen und Rückstände, die von beispielsweise Zieh- und Walzfetten oder organischen Korrosionsschutzmitteln herrühren, entfernt werden. Alle Oberflächen von Behältnissen und Arbeitsgeräten, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung sowie beim Transport mit einem Lebensmittel in Berührung kommen, müssen in bestimmten Zeitabständen von Lebensmittelrückständen und sonstigen Verschmutzungen gereinigt werden. Ein typisches Beispiel für einen industriell durchgeführten maschinellen Reinigungsprozeβ aus der Getränkeindustrie ist die Wäsche von gebrauchten Flaschen, die beispielsweise Bier, Milch, Erfrischungsgetränke oder Mineralwasser enthielten.

Von besonderer Bedeutung ist die erfindungsgemäße Verwendung der bezeichneten Mischung aus alkoxylierten Alkoholen I bei der maschinellen Geschirreinigung im Haushalt, in Gaststättenbetrieben und in der Industrie. Hierbei werden die genannten Mischungen mit hervorragender Wirkung insbesondere als schaumdämpfende Tensidzusätze in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung eingesetzt.

Nähere Angaben zur Technologie der maschinellen Geschirreinigung und zur Zusammensetzung von hierbei verwendeten Reinigungs- und Klarspülmitteln finden sich beispielsweise in Tenside Detergents Bd. 19 (1982), S. 123-126, (4), oder in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20 (1981), S. 149-150, (5).

10

15

20

25

30

35

Demnach enthält ein hierbei gebräuchliches Klarspülmittel nichtionische Tenside, Hydrotrope (Solubilisatoren) wie Isopropanol, Ethanol und/oder Cumolsulfonat, Wasser und gegebenenfalls organische oder anorganische Säuren und Hilfsstoffe wie Farbstoffe und Konservierungsmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, insbesondere von Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I zugibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Reinigungsmittel für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, die eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, enthalten.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung, die eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, enthalten.

Mit der erfindungsgemäßen Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I erreicht man ein Optimum der gewünschten Eigenschaften bei der Reinigung der genannten harten Oberflächen, also beispielsweise von Metall oder Geschirr, nämlich gute Netzwirkung, streifenfreien Ablauf vom Spülgut, schaumdämpfende Wirkung bzw. Schaumarmut und gute Dispergierbarkeit in Wasser. Weiterhin ist von Vorteil, daß die bezeichnete Mischung der Verbindungen I biologisch gut abbaubar sind.

35

40

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung einer Mischung aus alkoxylierten Oxoalkohlen

In einem Autoklaven wurden 100 g eines C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Oxoalkohols mit einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome von 13 (entsprechend 0,5 mol) und 107 g eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols mit einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome von 14 (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 0,2 g Kalilumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Bei 110 bis 120°C wurden kontinuierlich 154 g Ethylenoxid (entsprechend 3,5 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Stunde bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 130 bis 140°C kontinuierlich 319 g Propylenoxid (entsprechend 5,5 mol) zugegeben. Anschließend ließ man 2 Stunden bei dieser Temperatur nachreagieren.

Es resultierten 680 g einer Mischung der alkoxylierten Oxo-alkohole mit einer OH-Zahl von 83 und einem Trübungspunkt von 32°C, gemessen in Butyldiglykol gemäβ DIN 53 917.

Anwendungstechnische Eigenschaften

Zur Messung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden Klar-25 spülmittelformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt hergestellt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen dieser Formulierungen.

Zur Charakterisierung der Formulierungen wurden der Trübungspunkt 30 der Formulierungen, das Schaumdämpfungsverhalten in der Geschirrspülmaschine und die Dispergierbarkeit in heißem Wasser bestimmt.

Der Trübungspunkt wurde gemäß DIN 53 917 bestimmt. Aus Praxisuntersuchungen weiß man, daß fallende Trübungspunkte, gleichbedeutend mit einer Zunahme der Hydrophobie, Verbesserungen im Schaumverhalten zur Folge haben, andererseits aber die Dispergierfähigkeit absenken, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Klarspülers in der Spülflotte und damit zu einer Verschlechterung des Ablaufverhaltens (Flecken-, Streifen- und Schlierenbildung) führt. Bei Trübungspunkten < 40°C wird außerdem Instabilität, d.h. Phasentrennung, der Klarspülerformulierung beobachtet.

Das Schaumdämpfungsverhalten wird in der Geschirrspülmaschine durch den sogenannten "Ei-Test" geprüft. Hierbei wird durch magnetische Induktionsmessung in einem handelsüblichen Haushalts-Geschirrspülautomaten mit Hilfe eines Zählwerks die Zahl der Umdrehungen eines Sprüharms bestimmt. Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von Proteinen (Eiweiß) auftritt, wird die Umdrehungszahl des Sprüharms vermindert. Die Umdrehungszahl stellt somit wegen der verringerten Rückstoßkraft ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Reinigungsgeräten mit hoher Mechanik dar. Die Testzeit beträgt 12 Minuten, wobei die durchschnittliche Umdrehungszahl pro Minute aus der Gesamtumdrehungszahl berechnet wird. Der Waschvorgang wird bei Raumtemperatur begonnen, nach etwa 10 Minuten beträgt die Temperatur des Spülwassers 60°C.

15

20

Zur Beurteilung der Dispergierbarkeit wird die Klarspülformulierung mittels einer Membranpumpe in ein Glasrohr, durch das 90°C heißes Leitungswasser strömt, eingedüst. Am Ende des Glasrohres wird die so erzeugte Dispersion durch eine zweite Düse in ein Becherglas gesprüht. Bei einer Laufzeit von ca. 3,5 Min. werden ca. 30 ml Klarspülformulierung in einen Wasserstrom von 2 Liter Wasser von 90°C eindosiert. Die Dispersion wird im Glasrohr und im Becherglas visuell beurteilt und benotet, wobei folgendes Benotungsschema zugrunde liegt:

25

30

Note 1: keine Dispersion, Produkt schwimmt auf (große Tropfen > 5 mm)

Note 2: beginnende Dispergierung im Glasrohr, im Becherglas kleinere Tropfen (2 bis 3 mm)

Note 3: mäßige Dispergierung im Glasrohr, im Becherglas mäßig dispergiert (feine Tröpfchen von ca. 1 mm)

Note 4: gute Dispergierung im Rohr, im Becherglas feine Dispersion (Tröpfchen < 0,5 mm)

Note 5: sehr feinteilige Dispersion im Glasrohr und im Becherglas.

40

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Zusammensetzung, Trübungspunkt, Geschirrspülmaschinen-Umdrehungszahl und Dispergierbarkeit von Klarspülformulierungen

Zusammensetzung der		_	Beispiel Nr.	el Nr.		
Formulierung [Gew%]	2	3	4	2	9	7
Tensid A	10	10	15	10	15	15
Tensid B	10		ស			
Tensid C	•	10				2
Mischung gemäß Beispiel 1				10	ß	
Ethanol	7	7	7	7	7	7
Cumolsulfonat	ന	က	က	m	ന	ന
Wasser	75	75	75	75	75	75
Trübungspunkt [°C] Geschirtsnülmaschinen-	45	43,5	20	36	47	44
Umdrehungszahl [U/min]	112	114	108	118	115	110
Dispergierbarkeit [Note]	4-5	7	4-5	4-5	4-5	7

Mittel des Standes der Technik:

Tensid A:  $C_{13}/C_{15}$ -Oxoalkohol + 11 mol Ethylenoxid + 2 mol Butylenoxid gemäß (1)

Tensid B: Cg/C<sub>11</sub>-Oxoalkohol + 7 mol Ethylenoxid + 1 mol Butylenoxid + Methyl-Endgruppenverschluß gemäß (2)

Tensid C: C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 4 mol Propylenoxid + 2 mol Ethylenoxid gemäß (3)

Den obigen Beispielen ist zu entnehmen, daß bei Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidzusätze (Beispiele 5 und 6) Klarspülformulierungen erhalten werden, die ein ausgezeichnetes Schaumdämpfungsverhalten mit einer ausgezeichneten Dispergierbarkeit verbinden, trotz eines manchmal sehr tiefen Trübungspunktes (Beispiel 5). Häufig führt die Absenkung des Trübungspunktes durch Zusatz eines hydrophoben Tensids zwar zu einer Verbesserung der Schaumdämpfung, gleichzeitig aber zum Verlust der dispergierenden Eigenschaften. Durch Zusatz von Solubilisatoren wird üblicherweise der Trübungspunkt wieder angehoben und damit die Dispergierfähigkeit verbessert. Beispiel 5 zeigt, daß durch Zusatz der bezeichneten Mischungen aus Verbindungen I auf Solubilisatoren zur Anhebung des Trübungspunktes ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden kann.

Die Vergleichsbeispiele 2, 3, 4 und 7 zeigen, wie durch Zusatz bzw. Mischung bekannter Mittel des Standes der Technik die Schaumdämpfung zwar etwas verbessert, die Dispergierfähigkeit aber durch Absenkung des Trübungspunktes verschlechtert wird.

40

### Patentansprüche

 Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen der allgemeinen Formel I

 $R-O-(C_2H_4O)_X-(C_3H_6O)_Y-H$  (I)

in der

x eine Zahl zwischen 1 und 12 bezeichnet und y eine Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet,

wobei ein alkoxylierter Alkohol eine geradkettige oder verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Rest R und ein anderer eine geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe als Rest R trägt, die beiden Reste R sich aber in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden müssen, und wobei beide alkoxylierte Alkohole im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 vorliegen.

- Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I nach Anspruch 1, bei denen jeweils
- x eine Zahl zwischen 2 und 5 bezeichnet und 25 y eine Zahl zwischen 2 und 6 bedeutet.
  - Verwendung einer Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfender Tensidzusatz in Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse.
- Verwendung einer Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfender Tensidzusatz für Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung.
  - 5. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 zugibt.

10

- 6. Verfahren zur Herstellung von Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung, dadurch gekennzeichnet, daβ man diesen Mitteln als schaumdämpfenden Tensidzusatz eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäβ Anspruch 1 oder 2 zugibt.
- 7. Reinigungsmittel für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse, enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.
- Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung, enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei alkoxylierten
   Alkoholen I gemäß Anspruch 1 oder 2 als schaumdämpfenden Tensidzusatz in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00289

. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER (If several classific	ation symbols apply, Indicate all) <sup>6</sup>	
According (	to International Patent Classification (IPC) or to both Nation	nal Classification and IPC	
Int.	C1.5 C11D1/825; C11D1/	722	
i. FIELDS	SEARCHED		
	Minimum Documenta	<del>.</del>	
lassificatio	n System CI	assification Symbols	
Int.Cl	.5 C11D		
	Documentation Searched other that to the Extent that such Documents a	n Minimum Documentation re Included in the Fields Searched <sup>a</sup>	
III. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT?		Relevant to Claim No. 13
ategory •	Citation of Document, 11 with indication, where appro		
Y	EP, A, O 254 208 (HENKEL) 27 see claims	January 1988	1-8
Y	EP, A, O 018 482 (HULS AG) 12 see claims 1, 10	November 1980	1-8
Υ	EP, A, O 343 503 (HENKEL) 29 N see page 6, line 25 - line	November 1989 e 30	1-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, r Columbus, Ohio, US; abstract no. 82812, see abstract & JP, A, 8 147 497 (MITSUE 30 April 1981		1,2
:			
"E" earl filir "L" doc cita "O" doc oth "P" doc late	al categories of cited documents: 10  cument defining the general state of the art which is not be of particular relevance iter document but published on or after the international godate cument which may throw doubts or priority claim(s) or ich is cited to establish the publication date of another attention or other special reason (as specified) cument referring to an oral disclosure, use, exhibition or the international filing date but or than the priority date claimed	"T" later document published after or priority date and not in concited to understand the princition document of particular relevation of the considered novel of involve an inventive step."  "Y" document of particular relevations of the considered to involve an inventive step.  "Y" document of particular relevations of the considered to involve document is combined with or ments, such combination being in the art.  "&" document member of the same	flict with the application out pile or theory underlying the ince; the claimed invention or cannot be considered to ince; the claimed invention is an inventive step when the or more other such docu- pobylous to a person skille
	Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International	Search Report
	e Actual Completion of the International Search  Line 1992 (02.06.92)	_	06.92)
	nal Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
	EUROPEAN PATENT OFFICE		

#### ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. 9200289 56034

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date	
EP-A-0254208	27-01-88	DE-A- JP-A- US-A-	3773781 63035697 4780237	16-	11-91 02-88 10-88	
EP-A-0018482	12-11-80	DE-A- US-A-	2918047 4303544		12-80 12-81	
EP-A-0343503	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A- JP-T-	3818062 8911525 0415988 3504613	30- 13-	12-89 11-89 03-91 10-91	
 JP-A-8147497		None				

· · ·	•	INT ATIONALER F	RECHERCHENBERICHT Internationales Aktenzeichen	CT/EP 92/00289
I. KLASSI	FIKATION DES ANN	TELDUNGSGEGENSTANDS (bel mehre	ren Klassifikationssymbolen sind alle an	(Ngeben) <sup>6</sup>
	Internationalen Patenti . 5 C11D1/82	dassifikation (IPC) oder mach der national 5; C11D1/722	en Klassifikation und der IPC	
II. RECHE	RCHIERTE SACHGE	BIETE		
		Recherchierter	Mindestprüfstoff 7	
Klassifika	tionssytem		Klassifikationssymbole	
Int.K1	. 5	C11D		
		Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff unter die recherchie	f gehörende Veröffentlichungen, soweit d rten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	lesa
	HLAGIGE VEROFFE			Mar. A
Art.°	Kennzeichnung der	Veröffentlichung 11, soweit erforderlich u	inter Angabe der maligeblichen Teile 14	Betr. Anspruch Nr. 13
Y		254 208 (HENKEL) 27. J nsprüche	anuar 1988	1-8
Υ	EP,A,O siehe A	018 482 (HÜLS AG) 12 nsprüche 1,10	November 1980	1-8 ;
Y		343 503 (HENKEL) 29. N eite 6, Zeile 25 – Zei 		1-8
X	Columbu abstrac siehe Z	L ABSTRACTS, vol. 95, s, Ohio, US; t no. 82812, usammenfassung 8 147 497 (MITSUBISHI 981		1,2
"A" Ver def "E" litte too too too too too too too too too	röffentlichung, die den iniert, aber nicht als be ners Dokument, das jed ners Dokument, das jed niehalt drachenen zu röffentlichung, die geei sitelhalt drachenen zu naten Veröffentlichung erwa besonderen Grun- röffentlichung, die sich de Benuttung, die Aus- tieht röffentlichung, die vor röffentlichung, die vor röffentlichung, die vor röffentlichung, die vor	gegebenen Veröffentlichungen 10:  allgemeinen Stand der Technik esonders bedeutsam anzusehen ist loch erst am oder nach dem interna- eröffentlicht worden ist genet ist, einen Prioritätsanspruch lassen, oder durch die das Veröf- nderen im Recherchenbericht ge- belegt werden soll oder die aus einem d angegeben ist (wie ausgefahrt) n auf eine mündliche Offenbarung, stellung oder andere Maßnahmen dem internationalen Anmeddels- sprüchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die na meidedatum oder dem Frioritäts ist und mit der Anmeidung nicht Verstindnis des der Erindung zoder der ihr zugrundellegenden." "V Veröffentlichung von besonderer te Erindung kann nicht als neu keit beruhend betrachtet werden." "V Veröffentlichung von besonderer te Erindung kann nicht als auf rubend betrachtet werden, wenn einer oder menreven anderen Vergorie in Verbindung gebracht wir einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied d	i kollisiert, soneern nur zum ngrundelingenden Prinzips Theorie angegeben ist Beleustung; die beanspruch- oder auf erfinderischer Tätig- Beleustung; die beanspruch- erfinderischer Tätigkeit be- die Veröffentlichung mit röffentlichungen dieser Kate- rel und diese Verbindung für
IV. BESCH	IEINIGUNG			
Datum des A	Abschlusses der interns 02. u	utionalen Recherche JUNI 1992	Absendedatum des internazionale	Reperchenterichts
International	ie Recherchenbehörde EUROPA	ISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten GRITTERN A.G.	Bediensteen,

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9200289 SA 56034

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben diemen aur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentioloment	Dutum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0254208	27-01-88	DE-A- JP-A- US-A-	3773781 63035697 4780237	16	1-11-91 5-02-88 5-10-88	
EP-A-0018482	12-11-80	DE-A- US-A-	2918047 4303544		1-12-80 1-12-81	
EP-A-0343503	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A- JP-T-	3818062 8911525 0415988 3504613	30 13	7-12-89 0-11-89 8-03-91 0-10-91	
 JP-A-8147497		Keine	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			